

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

Y. Sakatani et al.
7/11/01
Q65273
2 of 2

JCS97 U.S. PTO
09/901609
07/11/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application: 2000年12月15日

出願番号
Application Number: 特願2000-381723

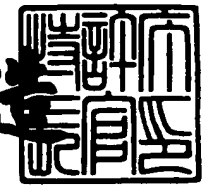
出願人
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2001年 5月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



【書類名】 特許願

【整理番号】 P152298

【提出日】 平成12年12月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01F 23/047
C01F 23/053
C01F 23/008

【発明者】

 【住所又は居所】 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社
内

 【氏名】 酒谷 能彰

【発明者】

 【住所又は居所】 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社
内

 【氏名】 安東 博幸

【発明者】

 【住所又は居所】 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社
内

 【氏名】 小池 宏信

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-215483

【出願日】 平成12年 7月17日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化チタン、それを用いてなる光触媒体および光触媒体コーティング剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱天秤質量分析同時測定法により求められるマスキロマトグラムについて、質量数 m とイオンの電荷数 e の比 m/e が 28 である成分の脱離ピークが 600℃ 以上にあることを特徴とする酸化チタン。

【請求項 2】 マスキロマトグラムについて m/e が 14 である成分の脱離ピークが 600℃ 以上にある請求項 1 記載の酸化チタン。

【請求項 3】 マスキロマトグラムについて m/e が 28 である成分の脱離ピークが 950℃ 以下にある請求項 1 または 2 に記載の酸化チタン。

【請求項 4】 マスキロマトグラムについて m/e が 14 である成分の脱離ピークが 950℃ 以下にある請求項 2 に記載の酸化チタン。

【請求項 5】 マスキロマトグラムについて m/e が 64 である成分の脱離ピークが 400℃ 以上にある請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の酸化チタン。

【請求項 6】 触媒成分として請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の酸化チタンを含む光触媒体。

【請求項 7】 請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の酸化チタンと溶媒とを含む光触媒体コーティング剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は酸化チタン、それを用いてなる光触媒体および光触媒体コーティング剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

半導体に紫外線を照射すると強い還元作用を持つ電子と強い酸化作用を持つ正孔が生成し、半導体に接触した分子種を酸化還元作用により分解する。このような作用を光触媒作用と呼び、この光触媒作用を利用することによって、居住空間

や作業空間での悪臭物質の分解除去、あるいは水中の有機溶剤や農薬、界面活性剤等の分解除去を行うことができる。光触媒作用を示す物質として酸化チタンが注目され、酸化チタンからなる光触媒体が市販されている。

【 0 0 0 3 】

しかしながら、現在市販されている酸化チタンからなる光触媒体は、可視光線を照射する場合には十分な光触媒作用を示すものではなかった。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、可視光線を照射することにより高い光触媒作用を示す光触媒体、その触媒成分としての酸化チタンおよびそれを含む光触媒体コーティング剤を提供することにある。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、酸化チタンの光触媒活性の向上について検討を行った結果、可視光線の照射により優れた活性を示す酸化チタンを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 6 】

すなわち本発明は、熱天秤質量分析同時測定法により求められるマスキロマトグラムについて、質量数 m とイオンの電荷数 e の比 m/e が 28 である成分の脱離ピークが 600℃ 以上にあることを特徴とする酸化チタンを提供するものである。

【 0 0 0 7 】

また本発明は、前記酸化チタンを含む光触媒体を提供するものである。

【 0 0 0 8 】

さらに本発明は、前記酸化チタンと溶媒とを含む光触媒体コーティング剤を提供するものである。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

酸化チタンは TiO_2 なる組成式を有し、その化学組成自体は公知であるが、

本発明では、そのうち高温で脱離し得る特定成分を含むものが見出されたのである。すなわち、熱天秤質量分析同時測定（以下、TG-MSという。）法により測定して得られるマスクロマトグラムにおいて、イオンの質量数 m とイオンの電荷数 e の比 m/e が28である成分の脱離ピークが600℃以上にあることを要件とする。このことは、酸化チタンを一定速度で加熱したとき、600℃以上の温度範囲で特定の成分を放出すること、および酸化チタンにこのような特定の成分またはその前駆体となる物質が含まれていることを意味する。 m/e が28である成分の脱離温度が高い酸化チタンほど好ましく、例えば m/e が28である成分のマスクロマトグラムにおいて670℃以上に脱離ピークを有する酸化チタンはより好ましい。 m/e が28である成分は、The Wiley /NBS Registry of Mass Spectral Data Volume 1等によれば、窒素分子（ N_2 ）であると推察することができる。脱離ピークの温度はマスクロマトグラムにおいて極大値を示すときの温度で表す。

【0010】

また、本発明の酸化チタンは、 m/e が28である成分のマスクロマトグラムにおいて前述した特定の温度に脱離ピークを有することに加えて、以下の要件を備えることが好ましい。

【0011】

要件として、TG-MS法により測定して得られる m/e が14である成分のマスクロマトグラムにおいて600℃以上に脱離ピークを有することがある。 m/e が14である成分の脱離温度が高い酸化チタンほど好ましく、例えば m/e が14である成分のマスクロマトグラムにおいて670℃以上に脱離ピークを有する酸化チタンはより好ましい。 m/e が14である成分としては、例えば、窒素原子（N）がある。

【0012】

要件としては、上で示した m/e が28である成分のマスクロマトグラムにおける脱離ピークが950℃以下、好ましくは900℃以下にあることが挙げられる。

【0013】

要件としては、上で示した m/e が 14 である成分のマスキロマトグラムにおける脱離ピークが 950°C 以下、好ましくは 900°C 以下にあることが挙げられる。

【0014】

また要件として、TG-MS 法により測定して得られる m/e が 64 である成分のマスキロマトグラムにおいて 400°C 以上に脱離ピークを有することがある。 m/e が 64 である成分の脱離温度が高い酸化チタンほど好ましく、例えば m/e が 64 である成分のマスキロマトグラムにおいて 650°C 以上、さらには 800°C 以上に脱離ピークを有する酸化チタンはより好ましい。また、酸化チタンは m/e が 64 である成分のマスキロマトグラムにおいて 950°C 以下に脱離ピークを有することが適当である。 m/e が 64 である成分としては、例えば、二酸化硫黄 (SO_2) が挙げられる。

【0015】

本発明の酸化チタンは、通常、国際照明委員会 (Commission International de l'Eclairage) が定める $L^*a^*b^*$ 表示系において a^* 値が -1 以下、 b^* 値が 4 以上である。光触媒活性を付与する光触媒商品の色調、色彩を用途に応じて容易に調節するためには、 a^* 値は -1.2 以下、さらには -2 以下であることが好ましく、また -6 以上であることが適当である。 b^* 値は 8 以上、さらには 15 以上であることが好ましい。なお、 a^* 値は色相の座標を、 b^* 値は彩度の座標を示し、日本では JIS Z-8729 に定められている。

【0016】

本発明の酸化チタンの形状は、例えば、粒子状、繊維状等であることができる。また、酸化チタンには、可視光線の照射による光触媒活性を損なわせない範囲で他の無機化合物を混合してもよいし、またはかかる他の無機化合物を混合した後、熱処理等して混合物を複合化してもよい。他の無機化合物と混合等を行うことにより、活性を向上させた光触媒体または種々の色彩の光触媒体が得られ、光触媒体の用途が拡大する。このときに用いられる他の無機化合物としては、例えば、シリカ (SiO_2)、アルミナ (Al_2O_3)、ジルコニア (ZrO_2)、マグネシア (MgO)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化鉄 (Fe_2O_3 , Fe_3O_4)、ゼオ

ライト、モレキュラーシーブ等が挙げられる。

【0017】

本発明による特定のマスキロマトグラムを有する酸化チタンは、例えば、冷却したアンモニア水のような塩基に、攪拌下、オキシ硫酸チタン水溶液を95℃以下のエバポレーターにて $TiOSO_4$ 換算で50重量%以上となるまで濃縮して得られた固体のオキシ硫酸チタンを添加し、反応させた後、この反応生成物を固液分離して得られた固形物を300℃～500℃で焼成する方法により製造することができる。塩基と固体のオキシ硫酸チタンとの反応においては、反応温度は低いほどよく、40℃以下、さらには-5℃以下が好ましい。

【0018】

本発明の光触媒体は、触媒成分として、前述した特定のマスキロマトグラムを有する酸化チタンを含む。

【0019】

この光触媒体としては、例えば、粒子状酸化チタンに、シリカ、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、酸化亜鉛、酸化鉄、ゼオライト、モレキュラーシーブのような、酸化チタン以外の無機化合物、結合剤または市販の酸化チタンを添加した後、押出成形して得られたシート状のもの、繊維状酸化チタンと有機繊維とを交絡させて得られたシート状のもの、金属製または樹脂製の支持体に酸化チタンを塗布または被覆して得られたもの等が挙げられる。結合剤としては、例えば、セルロース誘導体、ポリビニルアルコールのような有機結合剤、シリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル、シリカアルミナゾル、ジルコニアゾルのような無機結合剤等が用いられる。酸化チタンに添加される結合剤や無機化合物の量は、光触媒体の使用方法に応じて適宜決定される。また、この光触媒体は、成形助剤、高分子樹脂、帯電防止剤、吸着剤等を添加したものであってもよい。

【0020】

光触媒体の使用に際しては、例えば、可視光線を透過するガラス製の管または容器にこの光触媒体を入れ、さらにこのガラス製の管または容器に、処理される液体または気体を導入して、光源から可視光線を照射すればよい。こうして可視光線を光触媒体に照射すると、管または容器に導入された液体または気体が酸化

、還元、分解等される。光源としては、波長430nm以上である可視光線を含む光線を照射できるものであれば特に制限されるものではなく、例えば太陽光線、蛍光灯、ハロゲンランプ、ブラックライト、キセノンランプ、水銀灯、ナトリウムランプ等が適用できる。光源には必要に応じて紫外線カットフィルターまたは赤外線カットフィルターを装着してもよい。光の照射時間、すなわち、バッチ式の場合には、光触媒体に光を当てて光触媒反応に関与させている時間、また連続式の場合には、処理される液体または気体の管内または容器内の平均滞留時間は、光源の光線の強度、および処理される液体または気体の種類や量により適宜選択すればよい。

【0021】

本発明の光触媒体コーティング剤は、前述した特定のマスクロマトグラムを有する酸化チタンと溶媒とを含む。

【0022】

この光触媒体コーティング剤は、建築材料、自動車材料等に酸化チタンを塗布すること、または建築材料、自動車材料等を酸化チタンで被覆することを容易にし、かつこれらの材料に高い光触媒活性を付与することを可能とする。溶媒としては、塗布後または被覆後に蒸発して酸化チタンに残存しない溶媒が好ましく、例えば、水、塩酸、アルコール類、ケトン類等が挙げられる。

【0023】

この光触媒体コーティング剤は、例えば、酸化チタンを水に分散させてスラリー化する方法、酸化チタンを酸等で解膠させる方法等によって製造することができる。分散に際しては、必要に応じて分散剤を添加してもよい。

【0024】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。これらの実施例では、アセトンに対する分解作用で光触媒体の活性を評価しているが、本発明は本実施例に限定されるものではない。なお、実施例における酸化チタンのTG-MSマスクロマトグラムならびに色座標 a^* 、 b^* の測定は、以下の方法によった。

【0025】

TG-MSマスキロマトグラム:

試料 20 mg について、示差熱天秤／質量分析計一体型システム（商品名 “Thermo Mass”、理学電機製）を用い、昇温速度：40℃/min、測定雰囲気への He ガス流量：300 ml/min、測定パン：白金、エミッション：1.0 mA、ならびに以下に示す測定温度範囲および CEM 電圧の条件で分析し、この分析結果を解析ソフトウェア（商品名 “QUADVISION”、アナルバ製）を用いて処理し、横軸を温度、縦軸をイオン電流とするマスキロマトグラムを求めた。 $m/e = 14$ および 28 のマスキロマトグラムは、室温～950℃の温度範囲について CEM 電圧 1500 V、また室温～900℃の温度範囲について CEM 電圧 1000 V の 2 条件で測定し、 $m/e = 64$ のマスキロマトグラムは、室温～950℃の温度範囲について CEM 電圧 1500 V の 1 条件で測定した。

【0026】

色座標 a^* 、 b^* ：

色差計（商品名 “Z-300A”、日本電色工業製）を用い、JIS Z-8729 1994 に従って測定した。

【0027】

実施例 1

1 L フラスコに水 133 g を入れた後、攪拌下、オキシ硫酸チタン（添川理化学製）200 g を添加し、溶解した。この溶液を 80℃ のエバポレーターにより水を除去して濃縮した。得られた濃縮物は、 $TiOSO_4$ 含有量が 65 重量% であった。ついで、25% アンモニア水（“試薬特級”、和光純薬工業製）900 g を -30℃ の冷媒で冷却しながら 400 rpm で攪拌し、そこに上で得られた濃縮物を添加した。その後、攪拌を停止して固形物を沈澱させた。この沈澱物を濾過、洗浄、乾燥した。得られた乾燥物を 400℃ の空气中で 1 時間焼成して、粒子状酸化チタンを得た。

【0028】

この酸化チタンについて、CEM 電圧 1500 V で測定したマスキロマトグラムを図 1～3 に、CEM 電圧 1000 V で測定したマスキロマトグラムを図 4 に

示す。図1より、CEM電圧1500Vのとき、 m/e が28である成分は、600℃以上の温度に脱離ピークを有し、600℃以上での脱離ピークは697℃および837℃に認められた。図2より、CEM電圧1500Vのとき、 m/e が14である成分は、600℃以上の温度に脱離ピークを有し、600℃以上での脱離ピークは697℃および837℃に認められた。図3より、CEM電圧1500Vのとき、 m/e が64である成分は、400℃以上の温度に脱離ピークを有し、400℃以上での脱離ピークは560℃、680℃および846℃に認められた。図4より、CEM電圧1000Vのときも、 m/e が28である成分は、600℃以上に脱離ピークを有し、600℃以上での脱離ピークは688℃に認められた。 m/e が14である成分は、600℃以上に脱離ピークを有し、600℃以上での脱離ピークは688℃に認められた。また、この酸化チタンは、 a^* が-2.58、 b^* が41.00であった。

【0029】

直径8cm、高さ10cm、容量約0.5Lの密閉式のガラス製反応容器内に、直径5cmのガラス製シャーレを設置し、そのシャーレ上に、上で得られた粒子状酸化チタンだけからなる光触媒体0.3gを置いた。反応容器内を酸素20容量%、窒素80容量%からなる混合ガスで満たし、アセトンを13.4 μ mol封入し、反応容器の外から可視光線を照射した。可視光線の照射には、500Wキセノンランプ（商品名“ランプUXL-500SX”、ウシオ電機製）を取り付けた光源装置（商品名“オプティカルモジュレックスSX-UI500XQ”、ウシオ電機製）に、波長約430nm以下の紫外線をカットするフィルター（商品名“Y-45”、旭テクノガラス製）と波長約830nm以上の赤外線をカットするフィルター（商品名“スーパーコールドフィルター”、ウシオ電機製）とを装着したものを光源として用いた。可視光線の照射によりアセトンが分解すると、二酸化炭素が発生するので、二酸化炭素の濃度を光音響マルチガスモニタ（1312型、INNOVA製）で経時的に測定し、濃度変化より算出した二酸化炭素の生成速度により、酸化チタンのアセトンに対する光触媒作用を評価した。この例における二酸化炭素の生成速度は光触媒体1gあたり14.63 μ mol/hであった。

【0030】

比較例 1

市販の酸化チタン（商品名“ST-01”、石原産業製）だけからなる光触媒体について、実施例 1 と同一条件でアセトンに対する光分解作用を評価した。二酸化炭素の生成速度は触媒 1 g あたり $0.66 \mu\text{mol/h}$ であった。この市販酸化チタンについて、CEM 電圧 1500 V で測定したマスキロマトグラムを図 5～7 に、CEM 電圧 1000 V で測定したマスキロマトグラムを図 8 に示す。図 5 より、CEM 電圧 1500 V のとき、 m/e が 28 である成分は、600℃以上の温度に脱離ピークがなく、また m/e が 14 である成分も、600℃以上の温度に脱離ピークがなかった。図 7 より、CEM 電圧 1500 V のとき、 m/e が 64 である成分は、400℃以上の温度に脱離ピークを有し、400℃以上での脱離ピークは 540℃および 777℃に認められた。図 8 より、CEM 電圧 1000 V のとき、 m/e が 28 である成分は、600℃以上の温度に脱離ピークがなく、 m/e が 14 である成分も、600℃以上の温度に脱離ピークはなかった。また、この市販酸化チタンは、 a^* が -0.74 であり、 b^* が 2.67 であった。

【0031】

【発明の効果】

本発明の酸化チタンは、波長が 430 nm 以上である可視光線の照射により高い触媒活性を示す。本発明の光触媒体（酸化チタンだけからなる光触媒体を含む。）は、酸化チタンが示す高い触媒活性により、アセトン等のケトン類をはじめ各種有機物を分解する。本発明の光触媒体コーティング剤は、建築材料、自動車材料等に酸化チタンを塗布すること、または建築材料、自動車材料等を酸化チタンで被覆することを容易にし、かつこれらの材料に高い光触媒活性を付与する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 で得られた酸化チタンのマスキロマトグラム ($m/e=28$)

【図 2】 実施例 1 で得られた酸化チタンのマスキロマトグラム ($m/e=14$)

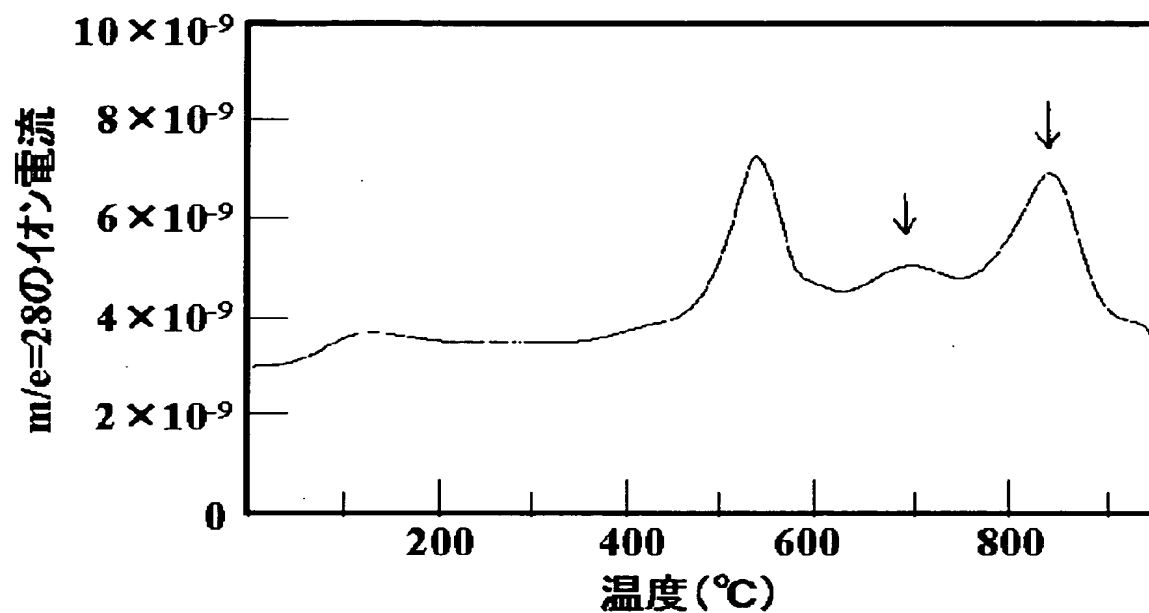
【図 3】 実施例 1 で得られた酸化チタンのマスキロマトグラム ($m/e=64$)

【図 4】 実施例 1 で得られた酸化チタンのマスキロマトグラム ($m/e=28, 14$)

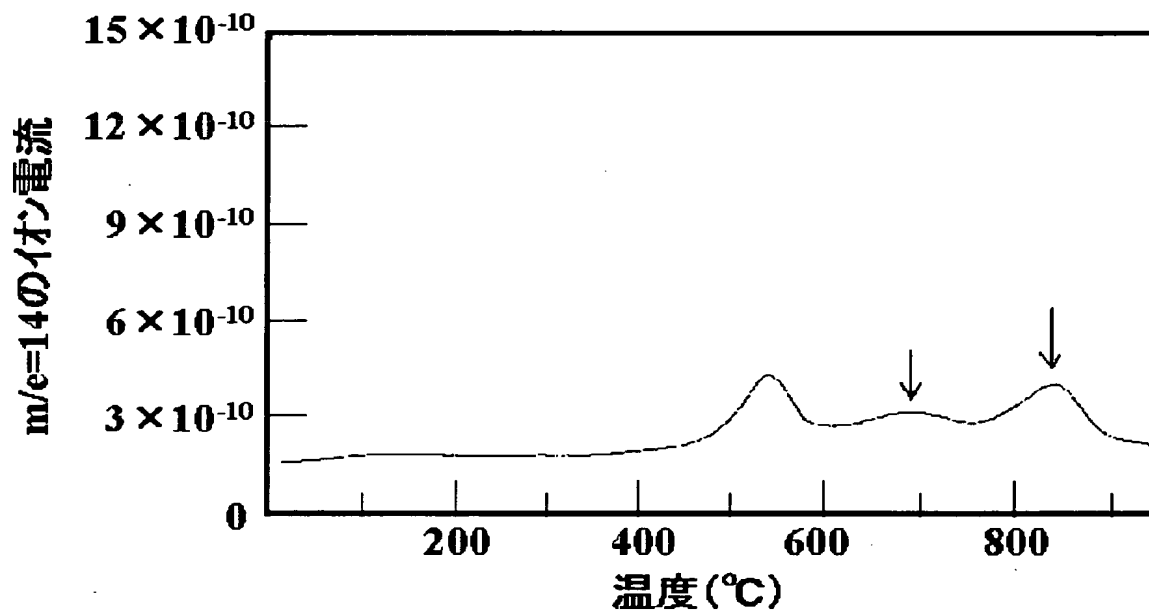
- 【図 5】 比較例 1 で得られた酸化チタンのマスキンググラム ($m/e=28$)
- 【図 6】 比較例 1 で得られた酸化チタンのマスキンググラム ($m/e=14$)
- 【図 7】 比較例 1 で得られた酸化チタンのマスキンググラム ($m/e=64$)
- 【図 8】 比較例 1 で得られた酸化チタンのマスキンググラム ($m/e=28, 14$)

【書類名】 図面

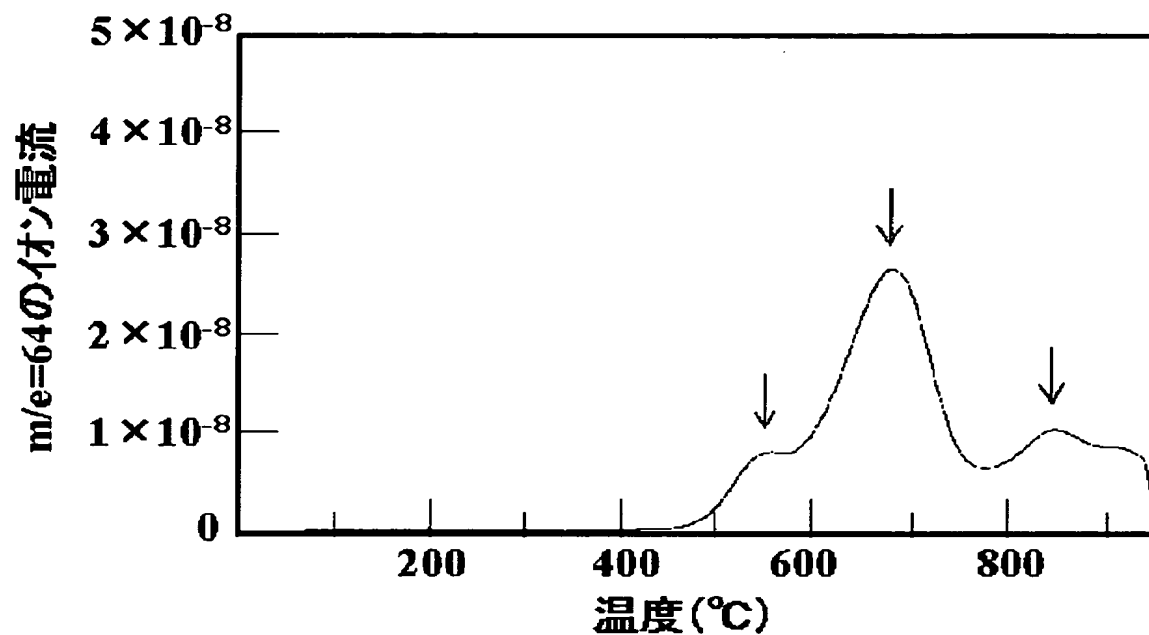
【図 1】



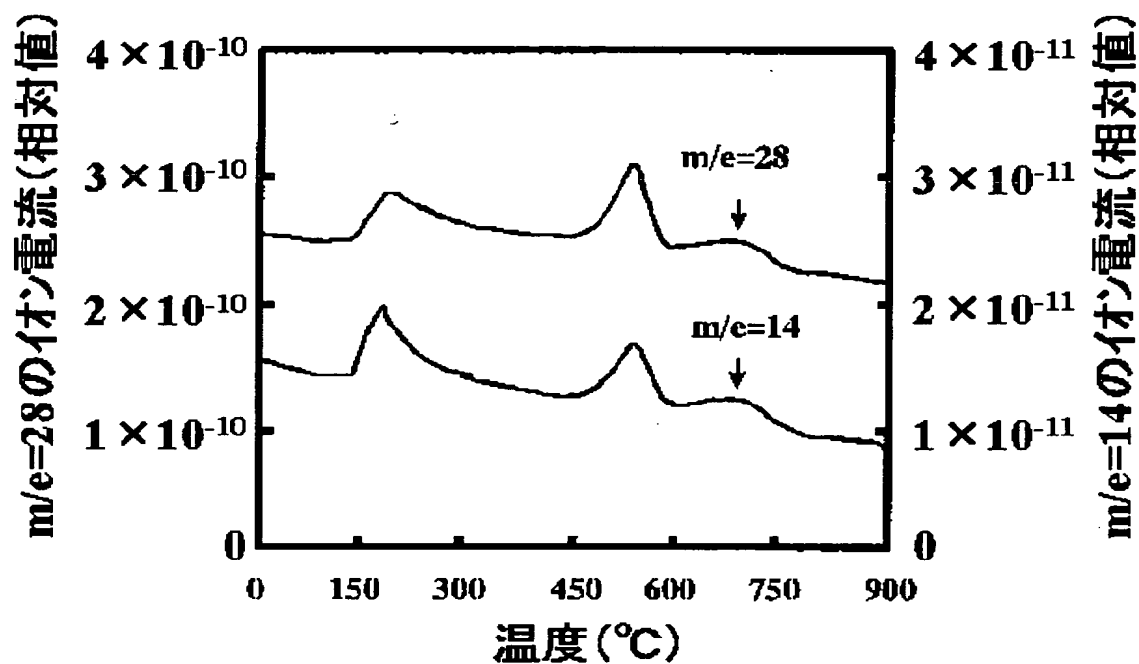
【図 2】



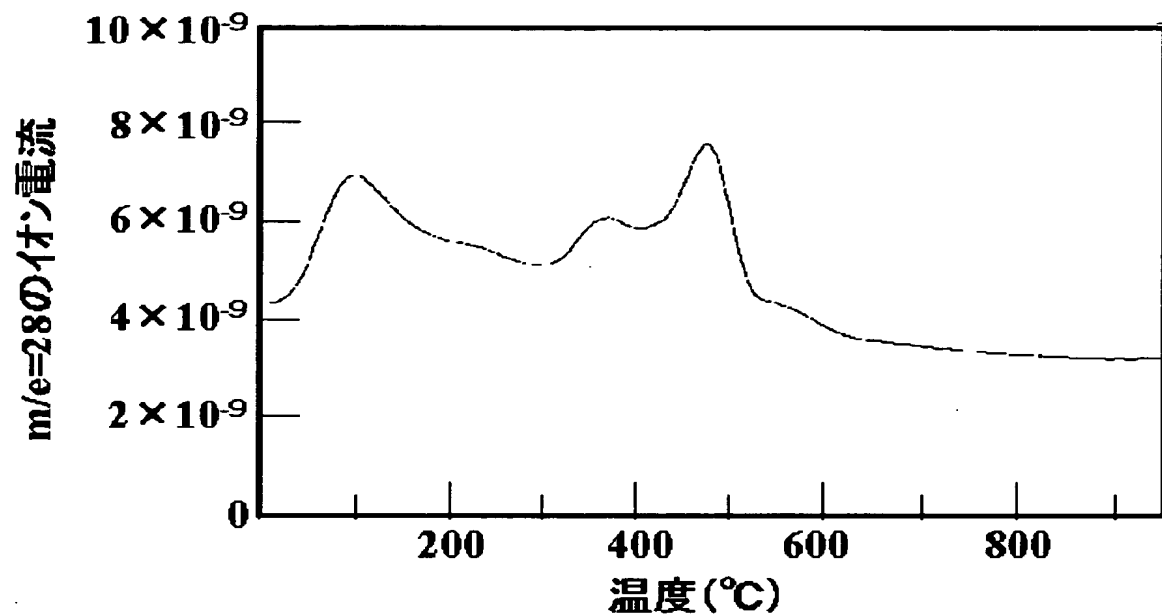
【図 3】



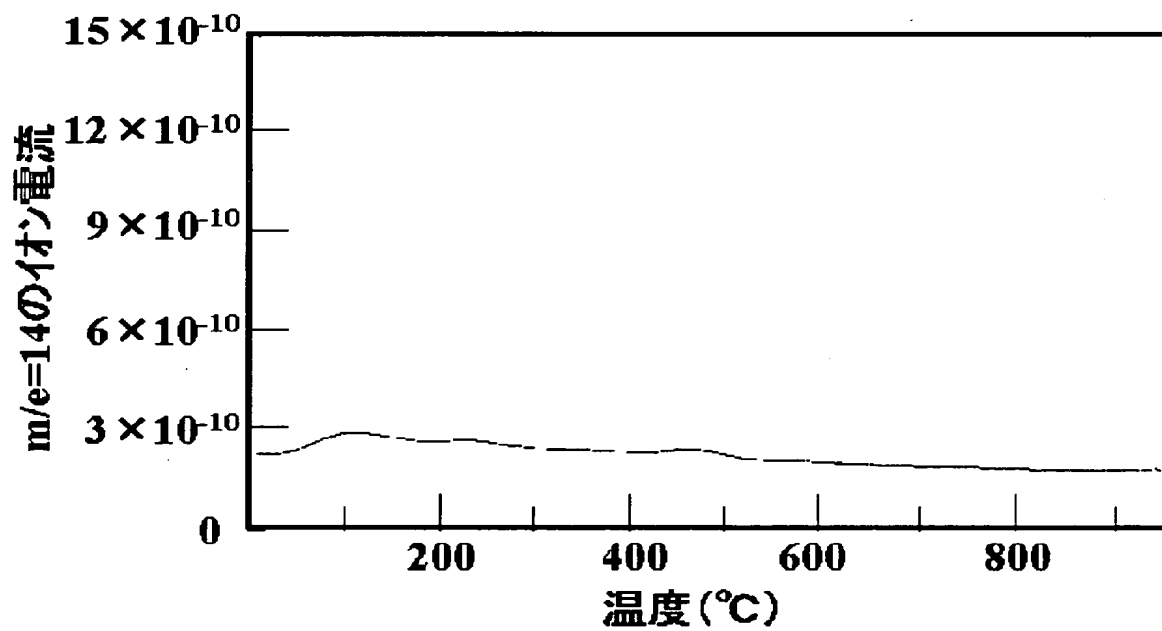
【図 4】



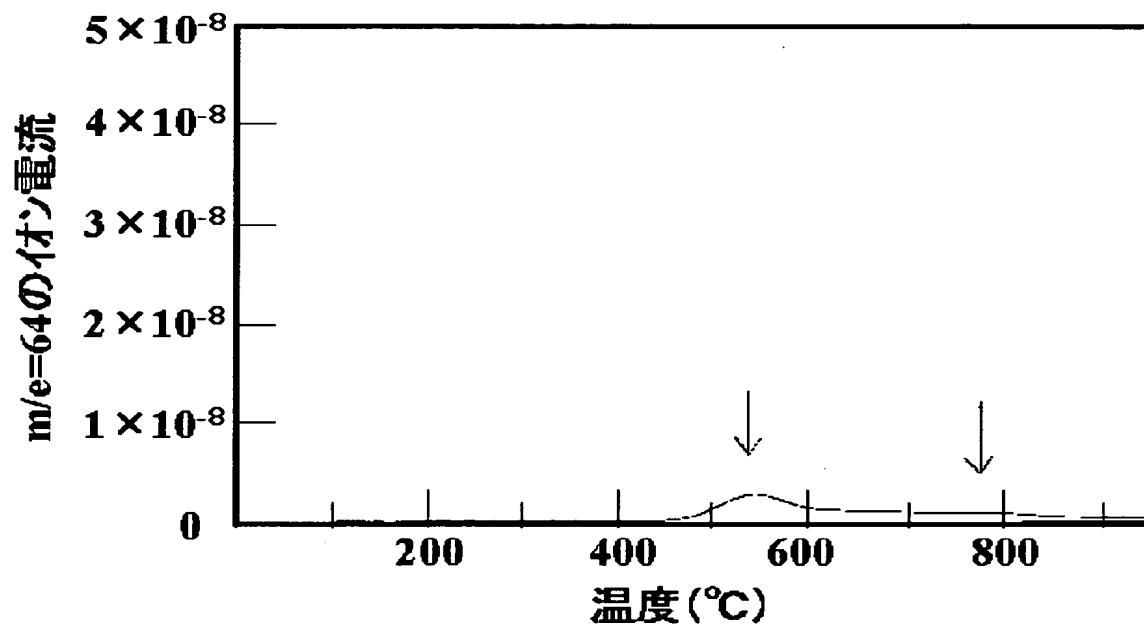
【図 5】



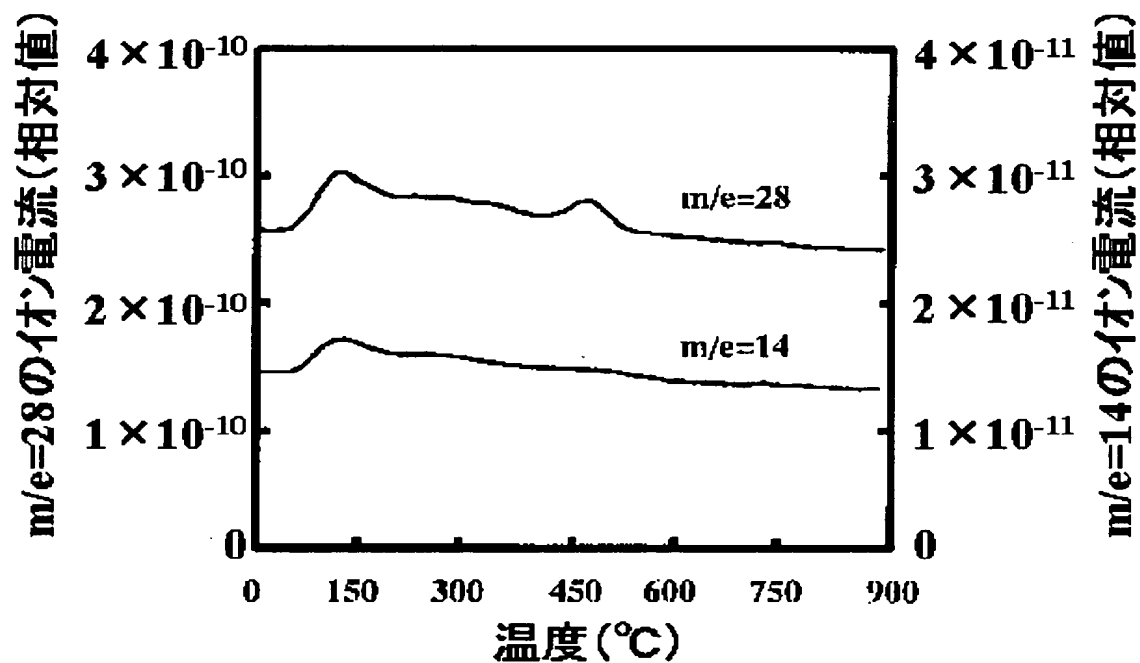
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 可視光線を照射することにより高い光触媒作用を示す光触媒体、その触媒成分としての酸化チタンおよびそれを含む光触媒体コーティング剤を提供する。

【解決手段】 熱天秤質量分析同時測定法により求められるマスキロマトグラムについて、質量数 m とイオンの電荷数 e の比 m/e が 28 である成分の脱離ピークが 600℃ 以上にあることを特徴とする酸化チタン。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2000-381723
受付番号	50001620144
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成 12 年 12 月 20 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002093
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 33 号
【氏名又は名称】	住友化学工業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100093285
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜 4-5-33 住友化学 知的財産センター株式会社内

【氏名又は名称】	久保山 隆
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100094477
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜 4-5-33 住友化学 知的財産センター内

【氏名又は名称】	神野 直美
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100113000
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜 4-5-33 住友化学 知的財産センター株式会社内

【氏名又は名称】	中山 亨
----------	------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名	住友化学工業株式会社